Über den Gebrauch des siedenden Sauerstoffs, Stickstoffs, Kohlenoxyds, sowie der atmosphärischen Luft als Kältemittel.

(Mit 1 Tafel.)

Von **Sigmund v. Wroblewski.**

Die Verflüssigung der sogenannten permanenten Gase und die genaue Ermittlung der Verflüssigungsbedingungen hat die Darstellung dieser Gase als Flüssigkeiten in grösseren Mengen und ihre Benützung als Kältemittel möglich gemacht. Hiemit war auch die Möglichkeit geboten, die Temperaturerniedrigungen hervorzubringen, die alle bis jetzt erreichbaren Kältegrade bei weitem übertreffen, uns zu dem Temperaturminimum, welches mit den irdischen Stoffen überhaupt zu erreichen ist, führen und uns nur unweit von dem absoluten Nullpunkt stehen lassen.

In der vorliegenden Abhandlung will ich einen Theil der Methoden der Darstellung und Benützung dieses Kältemittels so vollständig beschreiben, dass Jeder im Stande sein wird, diese Versuche nachzumachen und sich dieser neuen Kältequelle zu bedienen. Ich thue es nicht etwa desshalb, weil ich der Meinung wäre, den Gegenstand vollständig erschöpft zu haben. Ich zeige vielmehr im §. 9 die neuen Wege, auf welchen ich diese Untersuchungen weiter führen will. Die hier mitzutheilenden Methoden bilden aber ein bereits so weit ausgearbeitetes und in sich selbst abgeschlossenes Ganzes, dass obgleich sie permanente Gase als Flüssigkeiten nicht literweise — wie man es vielleicht erwartet hat — liefern, in einer Unzahl von Fällen die praktische Anwendung dieses Kältemittels und gleichzeitig die Untersuchung einer unabsehbar grossen Anzahl von physikalischen und chemischen Problemen bei ganz neuen Bedingungen gestatten.

Gleichzeitig gebe ich eine neue Methode an, mit welcher die niedrigen Temperaturen zu messen sind.

§. 1.

Allgemeine Bemerkungen über das Giessen der verflüssigten Gase.

Ich beginne mit einigen Bemerkungen über das Giessen der verflüssigten Gase im Allgemeinen und des Äthylens insbesondere, da die Erscheinungen, die hier auftreten, massgebend für die in dieser Abhandlung mitzutheilenden Methoden sind. Es versteht sich von selbst, dass diese Betrachtungen nur für Gase gelten, welche beim Uebergange aus dem Recipienten,[1] in welchem sie flüssig gehalten werden, unter den atmosphärischen Druck, nicht erstarren.

Soll ein verflüssigtes Gas als Kältemittel benützt werden und sollen die Vorgänge in dem mit Hilfe dieses Gases abzukühlenden Apparate direct mit dem Auge verfolgt werden, so muss dieser Apparat in einem Glasgefäss sich befinden, in welches auch das verflüssigte Gas als Kältemittel hineinkommt. Dies bedingt schon eine gewisse Beschränkung der Aufgabe, da man dem Glasgefässe nicht eine beliebige Grösse geben kann. Je breiter das Gefäss ist, desto grösser ist die Gefahr des Zerspringens beim Giessen des Gases in Folge der ungleichmässigen Abkühlung des Glases. Ausserdem vergast in diesem Falle der aus dem Recipienten austretende Strahl des verflüssigten Gases, ehe er die Wand des Gefässes erreicht, auf welcher er herunterfliessen kann.

Die bequemste Form für das Gefäss, welches das verflüssigte Gas als Kältemittel aufnehmen soll, ist die Form eines breiten Reagensgläschens.[2]

---

[1] Der Kürze wegen werde ich hier immer unter dem Recipienten die Condensationsflasche von der Natterer'schen Pumpe verstehen, in welcher Gase wie Kohlensäure, Stickstoffoxydul und Äthylen flüssig gemacht und im flüssigen Zustand gehalten werden können.

[2] In der Fig. 1 ist ein solches Gefäss *a* schematisch dargestellt, *b* ist das Kupferröhrchen, welches von dem das flüssige Gas enthaltenden Recipienten ausgeht, *c* ist eine feine seitlich angebrachte Öffnung, durch welche der flüssige Strahl heraustritt. Der Kautschukpfropfen *d* mit der Öffnung *e* ist punktirt angegeben.

Die Menge des Gases, welche aus dem eine bestimmte Menge Flüssigkeit enthaltenden Recipienten in ein solches Gefäss hineingegossen werden kann, hängt in erster Linie von der Temperatur ab, bis auf welche das verflüssigte Gas in diesem Recipienten abgekühlt ist. Je mehr diese Abkühlung sich der Temperatur nähert, welche das verflüssigte Gas beim Heraustreten aus dem Recipienten unter dem atmosphärischen Druck annimmt, desto grösser ist die Menge, welche in das Gefäss hineingegossen werden kann. Anderseits hängt diese Menge wesentlich von der Form und der Tiefe des Gefässes, sowie von dem Umstande ab, ob das Gefäss oben mehr oder weniger offen ist.

Von dem Nachtheil einer zu grossen Breite war schon die Rede. Ist das Gefäss zu eng, so wird die an seinem Boden sich sammelnde Flüssigkeit durch den spiralförmig an der Wand herunterfliessenden Strahl herausgeblasen und dies geschieht auch in dem Falle, wenn der aus dem Recipienten heraustretende Strahl annähernd senkrecht auf die Wand des Gefässes gerichtet ist. Für Versuche mit dem Äthylen ist die beste Breite 5 bis 6 Ctm. Je tiefer das Gefäss, desto weniger Flüssigkeit wird durch das Herausblasen verloren. Die im Gefäss sich sammelnde Flüssigkeit kann aber ein gewisses Niveau nicht übersteigen. Kommt nämlich das Niveau des hineingegossenen Gases in die Distanz von einigen Centimetern von der Öffnung, aus welcher der flüssige Strahl austritt, so wird jede weiter hinzukommende Flüssigkeit herausgeblasen.

Einen sehr wesentlichen Einfluss hat der Umstand, ob das Gefäss oben ganz oder nur theilweise offen ist. Bleibt das Gefäss oben offen, so ist der Flüssigkeitsverlust beim Giessen in Folge der Vergasung und des Herausblasens sehr gross. Ist das Gefäss durch einen mit einem Loch versehenen Kautschukpropfen verschlossen, so ist der Verlust schon geringer. Muss aber das aus der Flüssigkeit entstehende Gas noch durch eine ein paar Meter lange Bleiröhre hindurchgehen, ehe es in die Atmosphäre kommt, so erreicht der Verlust sein Minimum, da in diesem Falle der flüssige Strahl beim Heraustreten aus dem Recipienten unter einem etwas grösseren Druck als der atmosphärische sich befindet.

Auch die Geschwindigkeit, mit welcher der flüssige Strahl aus dem Recipienten heraustritt, ist hier nicht ohne Einfluss, da bei zu geringer Geschwindigkeit die Gefahr der Vergasung, bei zu grosser die Gefahr des Herausblasenwerdens eintritt. Diese Geschwindigkeit muss durch das Drehen der Ablassschraube im Recipienten regulirt werden und dies lässt sich nur dann erfolgreich machen, wenn man den heraustretenden Strahl sieht. Aus diesem Grunde ist es fast unmöglich, das verflüssigte Gas in ein Metallgefäss hineinzugiessen und dieser Umstand bildet eine von den Haupteinschränkungen der Methode.

Gehen wir jetzt zu den sogenannten permanenten Gasen, das heisst zu Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd und atmosphärische Luft über, so ist ihre Darstellung im flüssigen Zustande fest an die Benützung des Äthylens als Kältemittel gebunden. Obgleich Raoul Pictet den Sauerstoff in den Zustand einer statischen Flüssigkeit mit Hilfe der im Vacuum verdampfenden Kohlensäure gebracht hat, [1] so wird man doch dazu immer das Äthylen vorziehen, einmal weil man mit diesem Gase bei weitem niedrigere Temperaturen als mit der Kohlensäure erzielt und folglich die Verflüssigung des Sauerstoffes unter bedeutend niedrigerem Drucke zu Stande bringt und zweitens, weil die Verflüssigung der anderen permanenten Gase mittelst der Kohlensäure unmöglich ist.

Es wird mithin durch die Bedingungen, unter welchen allein das Hineingiessen des Äthylens in ein Glasgefäss möglich ist, die Menge eines permanenten Gases, welche verflüssigt werden kann, erheblich eingeschränkt.

Anderseits hat der Versuch ergeben, dass wenn die Verflüssigung eines permanenten Gases in einer Glasröhre stattfindet, welche von dem unter der Wirkung der Luftpumpe siedenden Äthylen abgekühlt ist, die Säule des flüssigen Gases das Niveau des Äthylens nie mehr als ein paar Centimenter überragen kann. Der Grund dieser Erscheinung liegt darin, dass während der

---

[1] Vrgl. meine Bemerkungen über R. Pictet's Versuche in Wied. Ann. 20. p. 868—870, 1883, auch in Ann. de chim. et de phys. (6) 2, p. 320—321, 1884. Das Verdampfen der Kohlensäure im Vacuum hat vor ein paar Monaten Dewar zur Verflüssigung des Sauerstoffes erfolgreich angewendet. Vergl. phil. Mag. (5) 18, p. 210, 1884.

Theil der Glasröhre, welcher in dem Äthylen eingetaucht ist, die Temperatur des Äthylens hat, der oberhalb dieser Flüssigkeit befindliche Theil in dem Grade höhere Temperatur aufweist, in welchem man sich von der Oberfläche des Äthylens entfernt. In der Distanz von einem paar Centimeter hat die Röhre bereits die Temperatur, welche für das verflüssigte Gas die kritische ist und über diese Stelle steigt die Säule des verflüssigten Gases nicht empor.

Wenn man dabei noch berücksichtigt, dass etwa ein Drittel des Äthylens mittelst der Luftpumpe verdampft werden muss, ehe die Verflüssigung eines permanenten Gases beginnt, so kommt man zur Überzeugung, dass die verflüssigbare Gasmenge keine sehr grosse ist und dass bei der auf diesem Wege erzielten Verflüssigung keine Rede vom Übergiessen der permanenten Gase aus einem Apparate in den andern sein kann. Denn man ist nicht im Stande, mit der verflüssigten Gasmenge erst Zuleitungsröhren und den Apparat, in welchen das betreffende Gas als Kältemittel gelangen soll, abzukühlen und dann noch eine hinreichende Menge vom flüssigen Gase hineinzugiessen.

Aus diesem Grunde wurde folgender Weg[1] gewählt: Der Sauerstoff oder ein anderes permanentes Gas soll in das Gefäss, in welchem es als Kältemittel benützt wird, nicht hineingegossen, sondern erst in ihm verflüssigt werden. Dadurch kommen alle Ausgaben für die Abkühlung des Apparates, in welchem er eingeschlossen ist, in Wegfall. Dafür aber wird der Massstab des Versuches in hohem Grade eingeschränkt. Da die Verflüssigung der permanenten Gase bei der Benützung des Äthylens als Kältemittel erst bei ziemlich hohen Drucken stattfindet, so ist es unmöglich, sehr breite Glasröhren zu nehmen, weil sie bei diesen Drucken nicht fest genug wären. Daraus folgt die Nothwendigkeit, die Verflüssigung der permanenten Gase bei möglichst niedriger Temperatur und demzufolge bei möglichst niedrigem Druck zu bewerkstelligen, damit die Glasröhre möglichst breit und die verflüssigte Gasmenge möglichst gross ist.

[1] v. Wroblewski, Compt. rend. 97, p. 1553. 1883.

§. 2.

Eintheilung der Aufgabe. Das Comprimiren, Reinigen und Aufbewahren der comprimirten Gase.

Die Darstellung der permanenten Gase als Flüssigkeiten in grösseren Mengen zerfällt in drei Aufgaben: 1. die Comprimirung und Aufbewahrung des comprimirten Gases, welches nachher in den erforderlichen Quantitäten unter dem Verflüssigungsdruck in die Verflüssigungsapparate geführt wird; 2. die Verflüssigung des so comprimirten Gases durch die Erniedrigung seiner Temperatur und 3. die Überführung des so verflüssigten Gases unter den atmosphärischen Druck.

Die Erledigung der ersten Aufgabe setzt eine gute Compressionspumpe voraus. Als solche benütze ich die vom Mechaniker A. Schultz in Wien construirte Natterer'sche Pumpe. Bei der neuesten im verflossenen Sommer zu Stande gebrachten Construction sind alle im Laufe der letzten Zeit gemachten Erfahrungen berücksichtigt worden. Mit dem für mich vorzüglich ausgeführten Exemplar, welches speciell zum Motorbetrieb und für hohe Drucke eingerichet ist, hat Herr Schultz, indem er einen etwas mit Wasser benetzten Asbestkolben benützte, die Luft in einer auf 300 Atmosphären geprüften Stahlflasche bis auf den Druck von circa 280 Atmosphären gebracht.[1] Mein Assistent, Herr Kosminski, brachte wiederholt den Wasserstoff bei der Benützung des Knochenöls als Schmieröl bis auf den Druck von über 200 Atmosphären.

Bei den alten Natterer'schen Pumpen hatte der Kolben eine Lederkappe, welche fest an die Wände des Kolbencylinders andrückt. Dieser Umstand führte zu grossen Unannehmlichkeiten, besonders beim Comprimiren des Sauerstoffes. War nämlich die Lederkappe mit Öl befeuchtet, so folgte bei höherem Drucke bei jedem Pumpenschlag eine kleine Explosion, da die Öldämpfe sich in dem comprimirten Sauerstoff entzündeten. Ich musste desshalb

---

[1] Da das Ventil der Pumpe aus Metall ist, so ist es keine leichte Aufgabe, zu bewirken, dass es einen solchen Druck aushält. Der Ventilkegel muss während des Versuches wiederholt mit fein gesiebtem, gestossenem Bimsstein nachgeschliffen werden.

fast ganz trockene Lederkappen nehmen, wobei ihre Abnützung so rasch war — sie waren ganz schwarz nnd zerplatzten schliesslich — dass man oft 6 bis 7mal die Lederkappe wechseln musste, wenn der Sauerstoff auf den Druck von 120 Atmosphären gebracht werden sollte.

Die Ersetzung der Lederkappe durch den Asbest erwies sich als sehr vortheilhaft und hat die Arbeit wesentlich erleichtert. Der gut eingerichtete Asbestkolben hält sehr hohe Drucke aus. Ist er undicht geworden, so wird die kleine Mutter, welche den Astbest zusammenpresst, etwas losgeschraubt, ein wenig Astbest dazugewickelt und die Mutter nach und nach etwas fester nachgeschraubt. Der Kolben wird sehr wenig mit Knochenöl befeuchtet, beim Sauerstoffcomprimiren fast trocken gehalten.

Die Pumpe wird mittelst einer Transmission durch einen zweipferdigen Gasmotor in Gang gehalten. Für gewöhnlich macht der Kolben 60 bis 65 Hin- und Herbewegungen in einer Minute, beim Comprimiren des Sauerstoffs 45. Der Cylinder der Pumpe ist kurz. Die Hubhöhe beträgt nur 29 Ctm. [1]

Zur Aufbewahrung der comprimirten Gase dient folgender nach meinen Angaben durch Herrn Schultz construirter Apparat: *a* und *b* (Fig. 2) sind zwei eiserne auf 150 Atmosphären Druck geprüfte Compressionsflaschen von der Natterer'schen Pumpe, eine jede von circa 600 CC. Inhalt. Jede Flasche hat ausser dem gewöhnlichen Schraubenhahn *ef* noch einen anderen an den Boden der Flasche angebrachten *cd*. Beide Flaschen sind mit dem abschraubbaren Kopfstück nach unten gekehrt und mittelst des Kupferrohres *gg* mit einander und mit dem Metallmanometer *h* verbunden. Sie sind mit Hilfe einer Metallleiste *i* in einem starken Kasten von Zinkblech *k* befestigt. Der Boden des Kastens ist mit zwei sechskantigen Öffnungen versehen, in welche die gleichfalls sechskantig geformten Kopfstücke der Flaschen hineingehen. Soll das Comprimiren des Gases bei niedriger Temperatur vorgenommen werden, so kann der Boden

[1] Die Pumpe dient auch zum Verflüssigen des Äthylens. Um etwa 270 Grm. zu verflüssigen, braucht man zwei Stunden. Die Condensationsflaschen werden nicht direct an den Pumpenkopf angeschraubt, sondern mittelst einer Kupferröhre, deren Abzweigung zu einem Manometer führt, mit der Pumpe verbunden.

durch entsprechend geformte Lederstücke wasserdicht gemacht und dann der ganze Kasten mit Eis gefüllt werden. *l* ist ein kupfernes, etwa 3 Meter langes Rohr, welches zu der Natterer'-schen Pumpe führt. Die Flaschen können mittelst der Schraubenhähne *cdef* sowohl von der Pumpe wie von einander und von dem Manometer getrennt werden. Der ganze Apparat lässt sich mit grösster Leichtigkeit in einzelne Theile auseinandernehmen. Als Material zur Dichtmachung dient überall Blei.

Der Schraubenhahn *e* ist mittelst der Kupferröhre *m* mit dem Stahlstück *n* verbunden, welches das Innere des Compressionsapparates sowohl mit dem Apparate, in welchem das permanente Gas verflüssigt wird, wie mit einem Luftmanometer *o* in Verbindung zu setzen gestattet.[1] Der Schraubenhahn *p* dient zum Absperren des Manometers. Damit das Stahlstück *n* unbeweglich bleibt, wird es mittelst einer eisernen Stange *q* an den Tisch fest angeschraubt.

In die erste Flasche *a* wird das Gas nur bis zu dem Verflüssigungsdruck gepumpt, welcher für alle permanenten Gase — mit Ausschluss des Wasserstoffes — nicht grösser als 40 Atmosphären zu sein braucht. In der zweiten Flasche *b*, welche als Vorrathsflasche für die erstere dient, wird das Gas bis zu dem Drucke von 100 bis 120 Atmosphären comprimirt.[2]

Atmosphärische Luft und Sauerstoff und besonders der letztere, wenn sie so comprimirt werden, enthalten Spuren von Kohlensäure und Wasserdampf, welche beim langsamen Verbrennen der Öldämpfe während des Pumpens entstehen. Soll der Sauerstoff zur Abkühlung der Gegenstände, die durchsichtig bleiben müssen, wie zum Beispiel Glasröhren, benützt werden, so ist die Anwesenheit der Kohlensäure sehr störend, da beim raschen Verdampfen des flüssigen Sauerstoffes auf den abzukühlenden Gegenständen ein undurchsichtiger fester Niederschlag sich bildet. Das Gas muss desshalb noch nach der Compression gereinigt werden. Dies erreiche ich dadurch, dass ich in jede von den Flaschen *a* und *b* ein kleines cylindrisches mit Ätzkali

---

[1] In der Figur ist nur das Zuleitungsrohr zum Manometer angegeben.

[2] Will man mit sehr grossen Gasmengen operiren, so wird noch eine dritte Flasche als Reserve — in der Figur nicht angegeben — genommen. Für gewöhnliche Versuche reichen aber zwei Flaschen vollständig aus.

und Chlorcalcium gefülltes Gefäss aus Drahtnetz hineinlege und das Gas erst mehrere Stunden nach der Compression zu den Versuchen benütze.

§. 3.

Temperaturen, die man mit Hilfe des Äthylens hervorbringt.

Aus dem Vorhergehenden ist es klar, dass die ganze Frage sich jetzt um die Erniedrigung der Siedetemperatur des Äthylens dreht. Bei den Versuchen, welche ich in der Abhandlung „Über die Verflüssigung des Sauerstoffs, Stickstoffs und Kohlenoxyds“ [1] beschrieben habe, diente eine alte nach dem Princip Bianchi's construirte Luftpumpe, die ich bei der Übernahme des physikalischen Instituts in Krakau in der Sammlung vorfand. Mit dieser Pumpe, wenn sie nur mit dem Manometer verbunden war, konnte man im besten Falle die Verdünnung von 1 Ctm. Quecksilberdruck erreichen. Verdampfte man das Äthylen, so blieb noch immer die Dampfspannung von 2·5 bis 3 Ctm. übrig. Über diese Grenze war unmöglich hinauszukommen, wenn man auch der Pumpe 60 bis 80 Umdrehungen in der Minute gab. Die Temperatur, welche dann das Äthylen zeigte, war — wie man weiss — 136° C.

Verglich man dieses Ergebniss mit den von Pictet bei seinen Versuchen erzielten Resultaten, so musste man beim ersten Augenblicke darüber erstaunt sein, dass Pictet durch Verdampfen der Kohlensäure und des Stickstoffoxyduls eine fast gleiche Temperaturerniedrigung hervorzubringen im Stande war, obgleich die von ihm benützten Gase viel leichter als das Äthylen zu verflüssigen sind und folglich beim Verdampfen eine viel geringere Kälte geben können. Bei den Pictet'schen Versuchen betrug aber die Dampfspannung der Kohlensäure und des Stickstoffoxyduls nur 0·8 bis 1·2 Ctm. [2] Danach konnte man erwarten, dass die Siedetemperatur des Äthylens bei weitem tiefer werde herunter sinken müssen, wenn man nur im Stande wäre, ein besseres Vacuum zu erzeugen.

---

[1] v. Wroblewski und Olszewski. Wied. Ann. 20, p. 243—257, 1883.

[2] R. Pictet. Ann. de Chim. et de phys. (5) 13, p. 210. 1878.

In der ersten Linie war also geboten an die Anschaffung geeigneterer Pumpen zu denken. Bis ich aber solche Pumpen erlangen konnte, suchte ich durch die Anwendung der Dämpfe des Äthylens zur Kühlung der dampferzeugenden Flüssigkeit die Siedetemperatur des Äthylens herunter zu bringen.

Wie man sich erinnern wird, bestand das in der bereits citirten Abhandlung beschriebene, zur Aufnahme des Äthylens bestimmte Gefäss aus einem Reagenzgläschen, welches in einem etwas Chlorcalcium enthaltenden Cylinder luftdicht sass. Das verdampfende Äthylen wurde durch eine Glasröhre, welche durch den das Reagenzgläschen verschliessenden Kautschukpfropfen hindurchging, herausgepumpt. Es ist klar, dass bei dieser Versuchsanordnung von der niedrigen Temperatur der Äthylendämpfe gar kein Gebrauch gemacht wird. Da anderseits das Reagenzgläschen von dem warmen Glascylinder umschlossen bleibt, ist der Einfluss der Wärmestrahlung viel zu gross, um das Sinken des Dampfdruckes des Äthylens über einen gewissen Grad sowie die entsprechende Abnahme der Temperatur zuzulassen.

Die im folgenden Paragraphen beschriebene Form des Apparates gestattet sowohl die Umhüllung wie das Gefäss mit dem flüssigen Äthylen durch die Äthylendämpfe abzukühlen.[1] Der Einfluss dieser Abänderung zeigte sich so gross, dass die Siedetemperatur des Äthylens bei der Benützung der alten Pumpe gleich auf —144° C. herunterging.

Unterdessen hat Herr P. Stückrath, Mechaniker in Berlin, sowohl die alte Pumpe, wie eine zweite ebenso mangelhafte, die mir zu den Versuchen diente, als jene den Dienst gänzlich versagte, umgearbeitet, mit den Babinet'schen Hähnen versehen und zum Motorbetrieb eingerichtet. Ich halte es für eine angenehme Pflicht hervorzuheben, dass Herr Stückrath den an ihn gestellten Forderungen zu meiner vollständigen Befriedigung

---

[1] Das Princip dieses Apparates habe ich gelegentlich in einem Aufsatz über die Eigenschaften des flüssigen Sumpfgases, welcher in Comptes Rendus vom 21. Juli 1884 erschienen ist, auseinandergesetzt. Aus dem Septemberheft von Philosophical Magazine (5) 18, p. 210 ersehe ich, dass Dewar bei den Demonstrationen der Verflüssigung des Sauerstoffes in Royal Institution auf denselben Gedanken gekommen ist. Bei seinen Versuchen sank die Temperatur des Äthylens auf —140° C.

entsprochen und dadurch zur Lösung der von mir verfolgten Aufgabe beigetragen hat.

Die beiden Pumpen[1] sind nebeneinander aufgestellt und werden durch den Gasmotor jede besonders in Gang gehalten. Die Transmission ist so eingerichtet, dass die Pumpen mit ungleicher Geschwindigkeit gehen. Auf 20 Umdrehungen einer Pumpe kommen 21 der anderen. Die 13 Mm. im Lichten haltenden kurzen Schläuche $y' z'$ beider Pumpen vereinigen sich zu einem Rohr unweit vom Apparate.

Am Regulator des Motors habe ich einen Hebel anbringen lassen, welcher mit Gewichten belastet werden kann, wodurch man im Stande ist, die Geschwindigkeit des Motors in sehr weiten Grenzen zu variiren. Sie kann von 120 bis auf 220 Umdrehungen per Minute gebracht werden. Beim Normalgang macht der Motor 180 Umdrehungen. Dank diesem Umstande kann auch der Gang der Pumpen entsprechend geändert werden.

Bei der Benützung beider Pumpen zugleich[2] sinkt die Dampfspannung des Äthylens auf 1 bis 0·95 Ctm. und seine Temperatur bis auf —152° C.

Durch diese Temperaturerniedrigung ist es möglich geworden Stickstoff, Kohlenoxyd und atmosphärische Luft direct mit Hilfe des Äthylens und ohne Zuhilfenahme eines schwieriger verflüssigbaren Gases, wie zum Beispiel Sauerstoff — wie ich es früher gemacht habe[3] — zu verflüssigen, da die kritische Temperatur dieser Gase[4] oberhalb dieses Minimums sich befindet.

§. 4.

Der Verflüssigungsapparat.

Leider gehört das Glas nicht zu den Körpern von hoher Festigkeit. Die Erfahrungen scheinen dafür zu sprechen, dass

---

[1] Der Durchmesser des Pumpenstiefels beträgt 6·2 Ctm., die Hubhöhe 26·2 Ctm.

Der Babinet'sche Hahn erwies sich bei diesen Versuchen als unbrauchbar, da das Anwachsen des Druckes durch Verdampfung des Äthylens schneller vor sich geht, als die Wirksamkeit der Pumpen, wenn der Hahn nach Babinet's Art gestellt wird.

[3] v. Wroblewski, Compt. rend. 98, p. 982—985. 1884.

[4] Näheres darüber in §. 7.

wenn eine gewisse Breite bei der Glasröhre überschritten wird, die Wandstärke ohne Einfluss auf den Widerstand der Röhre gegen Druck ist. Ich habe viele traurige Erfahrungen in dieser Hinsicht noch im Jahre 1881 gemacht, als ich meinen Apparat zum Studium der Absorption der Gase durch die Flüssigkeiten unter hohen Drucken in Paris baute.[1] Ich bin damals bei den Röhren aus französischem Krystallglas (Bleiglas) von 15 Mm. im Lichten und circa 4 Mm. Wandstärke stehen geblieben. Solche Röhren halten den Druck von 60 Atmosphären gut aus. Ich habe sie desshalb auch für den Verflüssigungsapparat genommen. Da sie sich aber beim Verblasen schwärzen, so habe ich sie später durch Röhren aus Thüringer Glas ersetzt, welche etwa 13 Mm. im Lichten und 4 Mm. Wandstärke haben. Solche Röhren halten selten den Druck von 60 Atmosphären aus. Die meisten von ihnen zerplatzen bereits unter dem Druck von 50 Atmosphären.

Der Verflüssigungsapparat besteht aus einer solchen Röhre r, welche dem Bedürfnisse des Versuches entsprechend 42 bis 46 Ctm. lang, unten zugeschmolzen und oben in eine Messingfassung s eingekittet ist. Die Fassung ist mit einer konischen Vertiefung versehen, zu welcher ein messingener Deckel t mit dem konischen Ansatz genau passt und mit Hilfe von vier Schrauben uu luftdicht angelegt werden kann. Der Deckel enthält je nach Bedürfniss zwei oder mehrere Löcher zum Durchlassen des das Gas zuleitenden Rohres, des Thermometers und des abzukühlenden Apparates. In der Figur sind der Einfachheit der Zeichnung wegen nur zwei solche Löcher angegeben. Das eine v setzt mittelst des Kupferröhrchens w das Innere des Apparates mit dem Apparate zum Aufbewahren des comprimirten Gases in Verbindung. Das zweite x lässt ein thermoelektrisches Paar hindurch. Die Röhre r ist in den zum Hineingiessen des Äthylens bestimmten Apparat hineingesetzt, welcher in erster Linie aus einer 55 bis 60 Ctm. langen, 6 bis 6·5 Ctm. im inneren Durchmesser und 0·2 Ctm. in der Wandstärke haltenden Glasröhre y besteht. Diese Röhre ist von beiden Enden ein wenig erweitert und mit schwach konischen 4·5 Ctm. hohen Pfropfen

[1] v. Wroblewski, Wied. Ann. 17, p. 107, 1882.

aus grobkörnigem wenig weichem Kautschuk *z* und *a'* luftdicht verschlossen.[1]

Der obere Pfropfen hat zwei Löcher; durch das eine geht das Rohr *r* luftdicht hindurch, durch das andere ein kurzes Glasröhrchen *b'*, welches dazu dient, das Kupferröhrchen *c'* aufzunehmen, das aus dem Recipienten *d'* das flüssige Äthylen zuführt. Soll gleichzeitig mit anderen Versuchen die Temperatur des Äthylens gemessen werden, so gehen die Drähte von dem dazu bestimmten thermoelektrischen Paar zwischen der Glasröhre *b'* und der Kautschukwand hindurch.[2]

Der untere Propfen *a'* hat ebenfalls zwei Löcher. Durch das eine seitlich angebrachte Loch *e'* geht das zum Abführen der Äthylendämpfe dienende Glasrohr *f'*. Das andere Loch, welches nur gerade eng genug ist, um den starken Stahldraht *g'* hindurchzulassen, ist durch die Mitte des Pfropfens geführt, erweitert sich oben ein wenig und enthält in der Erweiterung ein dünnes Glasröhrchen *h'* mit ein Paar Tropfen Knochenöl.

Dieses Röhrchen dient als Schmiervorrichtung für den Draht *g'* und macht möglich, dass man ihn — obgleich er luftdicht durch den Pfropfen geht — mittelst des Griffes *i'* hinauf und hinunter schieben kann. Unweit von seinem oberen Ende ist dieser Draht mit einem Kreuz *k'* aus dünnem aber festem Messingstreifen versehen, welches ihm nicht gestattet aus der centrischen Lage herauszukommen. An seinem oberen Ende trägt der Draht ein 1 Ctm. langes cylindrisches Stück von Ebonit *l'*. Der Zweck dieses Stückes wird gleich erläutert werden.

Das eigentliche zur Aufnahme des flüssigen Äthylens dienende Gefäss ist das 34 bis 38 Ctm. lange, unten geschlossene Glasrohr *m'*. Es ist von sehr dünnwändigem Glas gemacht und sein Durchmesser ist so gewählt, dass zwischen ihm und der

[1] Die Herstellung dieser Röhren ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden, da fast alle, nachdem sie abgekühlt worden sind, gleich oder einige Tage nachher an der erweiterten Stelle der Länge nach sich spalten. Sie wurden zuletzt in der Glashütte angefertigt, zweimal geglüht, mit glühendem Sand ganz bedeckt und so zwei Tage lang im geschlossenen Raume abgekühlt.

[2] In diesem Falle muss die Stelle, wo die Drähte aus dem Pfropfen *z* herausragen, sorgfältig mit dem Kitt zugeschmiert werden, damit der Verschluss luftdicht bleibt.

äusseren Röhre *y* eine Distanz von 2 Mm. frei bleibt. Dieses oben sorgfältig abgeschliffene Rohr ruht nur auf dem soeben beschriebenen Ebonitstück. Damit keine Berührung zwischen dieser Röhre und der Röhre *y* möglich ist, werden auf die Röhre *m'* an zwei Stellen, welche in der Figur punktirt sind, zwei Ringe aus dünnem Messingblech — jeder Ring mit vier Flügeln — geschoben.

Damit zwischen dem Rohr *m'* und dem Pfropfen *z* ein möglichst guter Verschluss sei, hat man in dem Pfropfen eine kreisförmige 5 Mm. tiefe und 3 Mm. breite Rinne ausgebrannt und dann mit Äther ausgewaschen. Das Rohr *m'* passt in diese Rinne genau, und wenn man den Draht *g'* nach oben schiebt, so wird er in ihr festgehalten. Damit die Äthylendämpfe Platz zum Entweichen haben, ist oben bei *n'* in dem Glasrohr *m'* ein 9 Mm. im Durchmesser haltendes Loch ausgebohrt und mit einem 5 Mm. hohen aus sehr dünnem Messingblech gemachten Ring versehen.

Der Apparat wird folgender Weise zusammengesetzt. Nachdem alle Glastheile mit peinlichster Sorgfalt gereinigt worden sind, wird zuerst der Pfropfen *z* mit der Röhre *b'* auf die Röhre *r* hinaufgeschoben und die Röhre *r* nochmal mit Fliesspapier gereinigt. Dann schiebt man die Röhre *y* auf denselben Pfropfen, legt die Röhre *m'* und das kleine Drahtgefäss *o'* mit frisch getrocknetem Chlorcalcium hinein und zuletzt fügt man den Pfropfen *a'* mit allem, was er enthält, hinzu. Dann wird das Rohr *b'* mit einem Stöpsel vorläufig geschlossen, *f'* in Verbindung mit den Luftpumpen gebracht und beide Pfropfen durch Luftdruck in die Röhre *y* hineingezogen.[1]

Ist Alles vollständig luftdicht, so befestigt man den ganzen Apparat auf dem schweren Dreifuss *p'* und legt um den Apparat einen aus gefirnisster Pappe angefertigten, mit zwei langen Glasfenstern versehenen und unten und oben sich eng an die Röhre *y* anschliessenden Kasten *q'*. Im unteren Theile des Kastens befinden sich zwei halbkreisförmige Papptröge und in dem oberen

---

[1] An der Stelle, wo der Contact zwischen Glas und Kautschuk stattfindet, werden die Pfropfen *z* und *a'* ein wenig mit Vaseline befeuchtet. Damit die Pfropfen beim Giessen des Äthylens aus der Röhre nicht herausgeworfen werden, bindet man sie mittelst eines 0·9 Mm. dicken, längs der Röhre *y* geführten Kupferdrahtes aneinander.

zwei Drahtnetzgefässe mit frisch getrocknetem Chlorcalcium.[1] Der Pappkasten hat zum Zweck, keine Feuchtigkeit auf die äussere Fläche der Röhre *y* zuzulassen und die Wärmestrahlung von aussen abzuhalten. Der Versuch hat gezeigt, dass dieser Zweck erreicht wird, wenn der Kasten etwa 15 Ctm. im Durchmesser beträgt.

Ist man so weit mit der Zusammenstellung, so wird der Deckel *t*, mit allem, was zu ihm gehört, auf seinen Platz angelegt und mit den Schrauben *uu* luftdicht befestigt, der Stöpsel aus der Röhre *b'* herausgenommen und an seine Stelle das Kupferrohr *c'* mittelst eines auf ihm befindlichen Stückes von Kautschukschlauch luftdicht befestigt. Dieses Kupferrohr ist 3 Met. lang und spiralförmig zweimal zusammengewickelt. Es befindet sich in einem mit Doppelwand versehenen, zur Aufnahme der festen Kohlensäure und des Äthers bestimmten Blechgefässe *r'*. Das andere Ende dieser Spirale gabelt sich und führt zu den beiden[2] das flüssige Äthylen enthaltenden Recipienten *d'*, von denen jeder in einem Blechgefässe mit Eis und Kochsalz sich befindet. Die in den Recipienten enthaltene Menge Äthylen beträgt 500 bis 540 Grm.

Nachdem der Apparat so zusammengestellt worden ist, wird er 20- bis 30mal leer gepumpt und mit trockener Luft angefüllt. Zum Einlassen der trockenen Luft dient der Hahn *s'*.

Ist man mit allen diesen Vorbereitungen zu Ende, so wird das Blechgefäss *r'* mit fester Kohlensäure und Äther so gefüllt, dass die Kohlensäure wie Brei dick ist.[3] Dann wird durch die passende Stellung des Hahnes *t'* das Innere des Apparates in Verbindung mit der Atmosphäre gebracht und das Äthylen zuerst aus dem einem Recipienten und dann aus dem anderen herausgelassen. Die Flüssigkeit sammelt sich im Rohr *m'*, die Dämpfe gehen durch die Öffnung *n'* und dann zwischen den Wänden beider Gefässe ins Rohr *f'* zu dem Hahn *t'*. Beim zu schnellen Giessen geht auch etwas Flüssigkeit durch das Loch *n'* und fällt tropfenweise auf den Pfropfen *a'*. Um diesen Verlust auf das

---

[1] In der Figur nicht angegeben.

[2] In der Figur ist nur ein Recipient gezeichnet.

[3] Zu diesem Zwecke reicht ein Recipient mit 500—600 Grm. flüssiger Kohlensäure aus. In der im 20. Band, Wied. Ann., p. 250 publicirten Abhandlung ist gesagt, dass für jeden dort beschriebenen Versuch 400 Grm. fester Kohlensäure genügten. Es soll heissen flüssiger Kohlensäure.

Minimum zu bringen, sitzt im Loch n' der bereits erwähnte Blechring und zwingt die Flüssigkeit wieder herunter zu fliessen. Das Heruntertropfen des Äthylens hat übrigens keine üblen Folgen, und wenn das Rohr m' 34 Ctm. lang ist, so kann mit Leichtigkeit eine Äthylensäule von 25 Ctm. Höhe hineingegossen werden.

Das flüssige Äthylen in einer solchen Menge zeigt alle Eigenschaften einer sehr stark überhitzten Flüssigkeit und beim kleinsten Anlass wird es nach oben geworfen und durch das Loch n' herausgegossen. Es genügt die geringste Berührung zwischen dem Rohr m' und der äusseren Röhre y, um das ganze Äthylen ins gewaltsame Kochen zu bringen. Zuerst als der Pappkasten nur 10 Ctm. im Durchmesser hatte, war schon eine Berührung des Glasfensters mit der Hand genügend, um sofort das Emporschleudern des Äthylens in die Höhe zu veranlassen. Die unangenehmsten Folgen hatte jedoch früher der Umstand, dass der Stahldraht g' oben nicht mit Ebonit versehen war. Das Äthylen kam fast nie aus dem heftigen Kochen und bei der Berührung des Drahtes mit der Hand wurde es in die Höhe geschleudert. Erst die Erweiterung des Kastens bis 15 Ctm. im Durchmesser und die Benützung des Ebonits setzten den Explosionen ein Ziel.

Es kommt oft vor, dass, wenn das Äthylen hineingegossen worden ist, von der Röhre r Luftbläschen aufsteigen. In diesem Falle wird später beim Pumpen fast alles Äthylen herausgeworfen, da dann die Blasen sehr gross werden und die ganze Flüssigkeit emporschleudern. Um dies zu vermeiden, verfahre ich auf folgende Weise. Es wird zuerst Äthylen nur etwa bis 5 Ctm. Höhe eingegossen, der Apparat durch passende Stellung des Hahnes t' von der Atmosphäre getrennt und die Flüssigkeit vorsichtig gepumpt. Nach ein paar Minuten hört die Blasenbildung auf. Jetzt kann man ruhig — nachdem man in dem Apparat durch den Hahn s' die trockene Luft eingelassen und die Verbindung mit der Atmosphäre mittelst des Hahnes t' wieder hergestellt hat — den ganzen Inhalt aus beiden Recipienten hineingiessen. Die Blasenbildung wird nur im oberen Theil der Flüssigkeitssäule eine Zeit fortdauern, was ohne Nachtheil für den Versuch ist.

Das Äthylen wird zuerst nur mit einer Pumpe gepumpt, welche blos circa 30 Umdrehungen per Minute macht. Beginnt das Manometer u' zu sinken, so wird die zweite Pumpe in Gang

gesetzt und dann durch entsprechende Änderungen am Regulator des Gasmotors die Geschwindigkeit allmälig bis 60 Umdrehungen per Minute gesteigert.

Ist ein Drittel von der Äthylenmenge verdampft, so hat man schon eine Abkühlung, welche für Verflüssigung des Sauerstoffs hinreichend ist. Will man mit flüssigem Stickstoff operiren, so muss etwa die Hälfte des Äthylens verdampft werden.

§. 5.

Die Verflüssigung des Gases und seine Überführung unter den atmosphärischen Druck.

Ist die Temperatur des Äthylens hinreichend gesunken und kann die Verflüssigung beginnen, so setzt man die Flasche *a* in Verbindung mit dem Inneren des Verflüssigungsapparates und lässt das Gas unter dem Drucke von 40 Atmosphären ein. In dem Grade, wie es sich verflüssigt und der Druck abnimmt, wird das Gas aus der zweiten Flasche *b* zugelassen. Steht das verflüssigte Gas etwas höher oder auf demselben Niveau wie das Äthylen, so wird die Flasche *a* abgesperrt. Auf diese Weise kann mit Leichtigkeit eine Flüssigkeitssäule von 10 bis 12 Ctm. Höhe erhalten werden.

Jetzt handelt es sich darum, das verflüssigte Gas unter den atmosphärischen Druck zu bringen und es unter diesem Drucke möglichst lang zu erhalten. Öffnet man den Hahn v', so verdunstet die Flüssigkeit sehr schnell, da der Unterschied zwischen der Temperatur des Äthylens und der Siedetemperatur des Gases sehr gross ist. Das verflüssigte Gas muss desshalb — nachdem es unter den atmosphärischen Druck übergeführt worden ist — der erwärmenden Einwirkung des flüssigen Äthylens e n t z o g e n werden. Dies suchte ich zuerst dadurch zu erreichen, dass ich den Draht g' und zugleich die auf ihm ruhende Röhre m' nach unten gezogen hatte, ohne dabei an der Arbeit der Pumpen irgend etwas zu ändern und erst dann den Hahn v' aufmachte. Die gewählte Construction des Apparates hatte zum Zweck, diese Manipulation zu ermöglichen. Der Versuch hat aber ergeben, dass dadurch sehr wenig erreicht wird, da die erwärmende Einwirkung der Glasröhre *r* selbst noch viel zu stark ist. Es musste desshalb noch diese Einwirkung beseitigt werden.

Ich habe dies dadurch erreicht, dass in die Glasröhre *r* eine zweite aus dem dünnsten Reagenzglase geblasene unten spitzig zugeschmolzene Glasröhre gelegt wurde. Diese Röhre ist 10 bis 15 Ctm. lang und ihr Durchmesser ist so gewählt, dass sie nirgends an die Wand der Röhre *r* sich anlegt, wozu der am oberen offenen Ende etwas nach aussen umgebogene Rand beiträgt. Sie ruht desshalb nur auf der Spitze und auf irgend einem Theile des Randes. Verflüssigt man das permanente Gas, so füllt sich mit ihm sowohl diese Röhre, wie der Zwischenraum zwischen ihr und der Röhre *r*. Wird der Hahn *v'* vorsichtig aufgemacht, so verdampft zuerst die Flüssigkeit, welche im Zwischenraume zwischen beiden Röhren sich befindet. Dadurch wird die dünnwandige Röhre mit der Flüssigkeit von der Röhre *r* isolirt. Die Flüssigkeit wird der erwärmenden Einwirkung der Röhre *r* entzogen und nachdem sie sich abgekühlt hat, verdampft sie jetzt nur sehr langsam.

Auf diese Weise kann die in der dünnwandigen Röhre enthaltene Sauerstoffmenge eine Viertelstunde lang nicht nur unter dem atmosphärischen Druck, sondern — wie man weiter sehen wird — im Vacuum erhalten werden. Bei der Überführung unter den atmosphärischen Druck geht gewöhnlich die Hälfte des verflüssigten Gases verloren.

Diese Methode macht das Herunterziehen der Röhre *m'* mit Äthylen überflüssig.

Ist das verflüssigte Gas verdunstet, so kann der Versuch wiederholt werden, so lange der Vorrath des comprimirten Gases es gestattet. Das einmal abgekühlte Äthylen verdampft nachher sehr langsam und kann als Verflüssigungsmittel ein bis zwei Stunden dienen.

Zum Schusse eine Bemerkung als Warnung. Obgleich die Röhre *r* noch vor dem Gebrauch auf den Widerstand gegen Druck geprüft wird, so ist doch jeder Verflüssigungsversuch in hohem Grade gefährlich und kann bedenkliche Explosionen zur Folge haben.[1] Aus diesem Grunde sind alle Vorsichtsmassregeln

[1] Von den zahlreichen Explosionen, bei welchen ich zweimal verletzt gewesen bin, will ich nur die eine anführen, welche in diesem Winter stattfand. Es wurde das Verhalten des Sauerstoffes bei sehr hohen Drucken studirt. Der Versuch, welcher meist eine oder anderthalb Stunden dauert,

geboten und sowohl meine Assistenten, die Herren Aleksandrowicz, Kosminski und Novak, wie auch ich selbst, bedienen uns stets bei jedem Versuche der den ganzen Kopf bedeckenden Drahtmasken. Ich benutze diese Gelegenheit, um den genannten Herren, die mir bei diesen Untersuchungen geholfen, meinen besten Dank auszusprechen.

§. 6.

Die Methode, die niedrigen Temperaturen zu messen.

Schon bei den ersten Bestimmungen der Verflüssigungsdrucke bei dem Sauerstoffe zeigte sich, dass das Wasserstoffthermometer bei solchen Versuchen nur im beschränkten Masse benutzt werden kann. Die Angaben dieses Thermometers sind nur dann sicher, wenn die Temperatur des zu untersuchenden Mediums hinreichend lang constant bleibt. Diese Bedingung ist bei den verflüssigten Gasen sehr schwer zu erreichen. So zum Beispiel zeigt das flüssige Äthylen selbst, wenn es in beträchtlicher Quantität in ein Glasgefäss hineingegossen worden ist, kleine Temperaturschwankungen, die nicht ohne Einfluss auf die vorzunehmende Messung sind und nicht rasch genug mit einem Wasserstoffthermometer verfolgt werden können. Noch schwieriger werden die exacten Messungen dort, wo die verflüssigte Gasmenge klein ist und wo man die Thermometerkugel auch klein machen muss. In diesem Falle treten noch andere Fehlerquellen hervor, wie zum Beispiel die Unsicherheit in der Bestimmung der

---

näherte sich zu Ende. Ich sass wie gewöhnlich die ganze Zeit hindurch dicht vor dem Apparate, der von hinten mit einer Kerze beleuchtet war, beobachtete die Vorgänge in der Röhre und legte den Commutator des Galvanometers um, während meine Assistenten, durch Bretterwände gedeckt, auf das von mir gegebene Zeichen Ablesungen am Galvanometer und Manometer machten. Ich erhob mich von dem Sitze, um eine Anordnung zu treffen, und kaum war ich vier Schritte von dem Apparate entfernt, als in Folge der Explosion der Sauerstoffröhre das Äthylen sich anzündete. Die Explosion schleuderte mich zur Seite und als ich mich umwandte, sah ich von dem Verflüssigungsapparate nichts mehr, eine Menge Nebenvorrichtungen und Instrumente, wie Manometer, Galvanometer u. s. w. zerschlagen oder beschädigt, das ganze Zimmer mit Glasstaub bedeckt, 16 Fensterscheiben zerschlagen.

Temperatur der Capillare, welche die Thermometerkugel mit dem Manometer des Thermometers verbindet und die Unsicherheit der Einstellung des Quecksilberfadens auf die Marke. Man kann diese Thermometer nicht mit einer Glasspitze versehen, auf die man das Quecksilberniveau immer einstellen könnte, wie dies zum Beispiel beim Jolly'schen Luftthermometer der Fall ist. Bei den ersten Thermometern, welche ich bei den ersten Versuchen mit dem flüssigen Sauerstoff benutzte, war auf dem mit dem Manometer verbundenen Schenkel der Capillare eine einfache Marke angebracht und der Quecksilberfaden immer auf diese Marke gestellt. Eine solche Einstellung ist sehr unsicher, da man nur mit dem Finger an der Capillare zu klopfen braucht, um die Lage des Quecksilberfadens sofort zu verändern. Ganz unbrauchbar ist das Wasserstoffthermometer dort, wo die Temperatur sich rasch ändert.

Aus diesem Grunde habe ich mich entschlossen, an die Stelle des Wasserstoffthermometers ein Thermoelement zu setzen.

Die von mir gewählte Methode beruht auf der Benutzung eines aperiodischen, sehr empfindlichen Spiegelgalvanometers von hohem Widerstande. Ist der Widerstand in dem Schliessungsbogen im Vergleich zu demjenigen des Galvanometers verschwindend klein, so sind die Angaben des Galvanometers direct proportional der durch die Temperaturdifferenz der beiden Lothstellen hervorgerufenen elektromotorischen Kraft. Kennt man einmal den Zusammenhang zwischen der elektromotorischen Kraft und der Temperatur bei dem gewählten Paare, so hat man ein Mittel zur Messung jeder Temperatur gefunden.

Als thermoelektrisches Paar habe ich galvanoplastisches Kupfer und Neusilber gewählt. Zur Wahl dieses Paares hat mich nicht sowohl seine Stellung in der thermoelektrischen Reihe, als vielmehr der Umstand bewogen, dass hier die elektromotorische Kraft zwischen +100 und 0° C. fast genau der Temperaturdifferenz der beiden Lothstellen proportional ist. Die Versuche ergaben, dass bei den niedrigeren Temperaturen die elektromotorische Kraft langsamer als die Temperaturdifferenz wächst. Dessenungeachtet bleibt auch hier der Zusammenhang zwischen diesen beiden Grössen so regelmässig, dass man im Stande ist, wie man es gleich sehen wird, mit Hilfe der empirischen Gleichung, welche diesen Zusammenhang zwischen +100 und —130° C. darstellt,

noch die in der Nähe von —200° C. befindlichen Temperaturen mit Sicherheit aus den Angaben des Galvanometers abzuleiten.

Bei den ersten Versuchen wurde die Empfindlichkeit des Galvanometers so gewählt, dass, während eine Lothstelle im Eis und die andere im Wasser von der Temperatur von + 99·21° C. sich befand, der Scalenausschlag des Galvanometers im Mittel 14·164 Ctm. betrug. Um zu sehen, inwieweit die Angaben des benutzten Galvanometers der elektromotorischen Kraft proportional sind, wurde ein dreifaches Paar genommen. Der Scalenausschlag war in diesem Falle genau dreimal so gross und dadurch wurde die vollständige Proportionalität innerhalb der angegebenen Grenzen zwischen der elektromotorischen Kraft und dem Scalenausschlag bewiesen.

Diejenige Stellung des Galvanometerspiegels, bei welcher die beiden Lothstellen im Eise sich befanden, wurde als Null angenommen. Die Ausschläge im Sinne der höheren Temperaturen als 0° wurden positiv, dagegen die entgegengesetzten negativ gerechnet. Als Vergleichstemperaturen zwischen dem Wasserstoffthermometer und Galvanometer zur Feststellung der Temperaturgleichung wurden zuerst folgende vier Temperaturen gewählt:

1. Die Siedetemperatur des Wassers;

2. die Schmelztemperatur des Eises;

3. die Siedetemperatur des Äthylens unter dem atmosphärischen Druck, und

4. die Siedetemperatur des Äthylens unter dem Druck von etwa 3 Ctm. Quecksilberdruck.

Das Kugelgefäss des Wasserstoffthermometers hatte cylindrische Form und fasste bei 0° C. 260·838 Grm. Quecksilber, die Capillare dagegen nur 0·66 Grm. Das Verhältniss des Volumens der Capillare zu demjenigen des Kugelgefässes betrug also nur 0·00253.

Zu den Versuchen mit dem Äthylen wurden zwei thermoelektrische Paare benutzt, von denen das eine an den oberen und das andere an den unteren Theil des Kugelgefässes durch Seidenfäden befestigt war. Ein besonders dazu eingerichteter Commutator gestattete, die Angaben der beiden Paare gleich nacheinander abzulesen. Dadurch war es möglich sich zu überzeugen, ob das

ganze Kugelgefäss des Thermometers in einem Medium von derselben Temperatur sich befände.

Um einen Begriff von dem Gange der Beobachtungen zu geben, wird hier ein vollständiges Protokoll eines Versuches, welches sich auf die Siedetemperatur des Äthylens unter dem atmosphärischen Drucke bezieht, mitgetheilt.

	Abgelesen an der Scala bei beiden Stellungen des Commutators		Der Ausschlag in Ctm.
Unteres Paar	12·86	34·39	—10·765
" "	12·79	34·41	—10·81
Oberes Paar	12·90	34·38	—10·74
" "	12·90	34·39	—10·745
Unteres Paar	12·88	34·45	—10·785
" "	12·87	34·42	—10·775
Oberes Paar	12·89	34·40	—10·775
	12·90	34·39	—10·745
		Mittel.	—10·765

Temperatur am Wasserstoffthermometer = —102·4° C.

Folgende Tabelle enthält die Ergebnisse der vier an vier verschiedenen Tagen angestellten Versuche:

	Ausschlag des Galvanometers in Ctm.	Temperatur
	—10·765	—102·4 ° C.
	—10·8025	—103·25
	—10·729	—103·3
	—10·729	—102·4
Mittel...	—10·763	—102·84

Nachstehende Tabelle enthält die Ergebnisse der Versuche bei der Siedetemperatur des Äthylens unter dem Drucke von etwa 3 Ctm. Quecksilberdruck.

	Ausschlag des Galvanometers in Ctm.	Temperatur
	—12·86	—130·1° C.
	—12·89	—131·2
	—12·875	—130·9
	—12·88	—131·2
	—12·755	—131·2
	—12·86	—130·9
	—12·88	—131·4
Mittel	—12·857	—130·986

Stellt man Alles zusammen, so hat man:

Ausschlag des Galvanometers in Ctm.	Temperatur
+14·164	+ 99·21
± 0	± 0
—10·763	—102·94
—12·857	—130·986

woraus die Lagrange'sche Interpolationsformel liefert:

$$\theta = 7 \cdot 3256 w - 0 \cdot 12749 w^2 + 0 \cdot 0073998 w^3$$

wo θ die Temperatur und w den Ausschlag bedeuten.

Diese Gleichung gilt selbstverständlich zuerst nur für den Temperaturintervall von 230° zwischen +99 und —131. Die Bestimmung der Siedetemperatur des flüssigen Sauerstoffes und Stickstoffes unter dem atmosphärischen Druck zeigte aber, dass die nach dieser Gleichung gerechnete Temperatur noch bei — 193° C. identisch ist mit der am Wasserstoffthermometer abgelesenen.

Diess ergab sich aus folgenden Versuchen. Beobachtete ich den Ausschlag des Galvanometers, während eine Lothstelle im Eis und die andere in dem unter dem atmosphärischen Drucke siedenden Sauerstoff oder Stickstoff sich befand, so lieferte die obige Interpolationsformel folgende Temperaturen:

Sauerstoff		Stickstoff	
Ausschlag d. Galvanometers in Ctm.	Temperatur	Ausschlag d. Galvanometers in Ctm.	Temperatur
—16·27	—184·8	—16·74	—193·0
—16·27	—184·8	—16·78	—193·7
—16·17	—183	—16·74	—193·0
—16·22	—183·9	—16·74	—193·0
Mittel.	—184·1	Mittel..	–193·2

Die directe Bestimmung dieser Temperaturen mittelst Wasserstoffthermometers ergab genau dieselben Werthe.[1]

Diese Thermometerversuche wurden auf folgende Weise ausgeführt.

Durch ein drittes Loch in dem Deckel des Verflüssigungsapparates wurde von unten eine sehr feine Capillare von 60 Ctm. Länge durchgeführt. Am unteren Ende war sie zugeschmolzen und zu einem länglichen starkwändigen Thermometergefäss aufgeblasen. Das Volumen dieses Gefässes betrug 0·358 CC. Die Wandstärke wurde so gewählt, dass das Thermometer nicht zerdrückt werden konnte. Der obere Theil der Röhre wurde nachher zweimal umgebogen, die ganze Röhre mit Wasserstoff gefüllt und dann mit dem Schlauch des Jolly'schen Thermometers verbunden. Als Einstellungsmarken dienten zwei in verschiedener Höhe angebrachte Ringe. Man konnte das Quecksilber auf beide Marken einstellen und daraus den Einfluss der unentbehrlichen Correction auf das Resultat der Messung berechnen. Hatte man alle Correctionen angebracht, so stimmte das Resultat überein.

Diese merkwürdige Übereinstimmung ist aus doppeltem Grunde wichtig. Erstens zeigt sie, dass der Wasserstoff bis zur Temperatur von —193° C. noch als thermometrische Substanz benutzt werden kann. Zweitens ergibt sich, dass wir in einem Kupferneusilberpaar ein äusserst feines Messinstrument besitzen, welches das Wasserstoffthermometer innerhalb der angegebenen Grenzen vollständig ersetzt. Und da diese Übereinstimmung sich

---

[1] Der zu diesen Versuchen benutzte Sauerstoff war durch Luft verunreinigt. Der Siedepunkt des stickstofffreien Sauerstoffs (§. 7) liegt bei etwa —181·5° C.

auf einen so grossen Temperaturintervall wie +100° und —193° C. erstreckt, so scheint mir die Schlussfolgerung nicht unberechtigt zu sein, dass bei noch niedrigeren Temperaturen, bei welchen das Wasserstoffthermometer seine Dienste zu versagen beginnt,[1] die aus den Angaben des zwischen +100° und —193° C. calibrirten Kupferneusilberpaares gerechnete Temperatur den Angaben eines mit einem idealen Gase gefüllten Thermometers entspricht.

Ich benutze jetzt zum Calibriren des Thermoelements folgende vier Temperaturen: Schmelzpunkt des Eises und Siedepunkt des Wassers, Äthylens und Stickstoffs — Alles unter dem atmosphärischen Druck.[2]

§. 7.

Der kritische Zustand und die Spannkraftscurven der Dämpfe des flüssigen Stickstoffs, Kohlenoxyds und Sauerstoffs. Das Verhalten der atmosphärischen Luft.

Es wurde bereits im §. 1 erwähnt, dass die Säule des verflüssigten Gases nicht über eine gewisse, höchstens 1—2 Ctm. von dem Niveau des Äthylens entfernte Stelle gehen kann, da an dieser Stelle die Glasröhre *r* eine Temperatur hat, welche für das betreffende Gas die kritische ist. Je schwieriger verflüssigbar das Gas ist, desto näher von dem Niveau des Äthylens befindet sich diese Stelle. Sucht man durch Vergrösserung des Druckes, unter welchem das Gas sich befindet, die Flüssigkeitssäule zu erhöhen, so wird der Meniscus flacher, dann verschwommen und zuletzt verschwindet er. Macht man jetzt den Druck durch Herauslassen von Gas etwas kleiner, so kommt der Meniscus nahezu an derselben Stelle, auf welcher er verschwunden war, wieder zum Vorschein.

---

[1] Näheres darüber in §. 8.

[2] Da das Neusilber von verschiedenen Qualitäten im Handel vorkommt, so beabsichtige ich demnächst das thermoelektrische Verhalten von verschiedenen Sorten dieses Metalls in meinem Institut untersuchen zu lassen, um das geeigneteste Material für die thermoelektrischen Temperaturbestimmungen zu ermitteln.

Da ich in einer besonderen Abhandlung die Erscheinungen, welche die Gase beim Übergange durch den kritischen Punkt darbieten, zu behandeln beabsichtige, so will ich hier nur anführen, dass das Verschwinden des Meniscus in dem soeben beschriebenen Falle lediglich eine optische Erscheinung ist und nur dadurch entsteht, dass die Dichtigkeit des Gases in der unmittelbar auf der Flüssigkeit liegenden Schicht sich der Dichtigkeit der obersten Schicht der Flüssigkeit nähert. Das Verschwinden des Meniscus ist, wie gesagt, nicht momentan. Er wird zuerst verschwommen und undeutlich, und nachdem er verschwunden ist, kann noch die Stelle, wo er sich befindet, leicht mit blossem Auge erkannt werden, wenn man hinter dem Apparate eine angezündete Kerze hat, dann das Auge etwas unter- oder oberhalb der Meniscusstelle hält und durch diese Stelle nach oben oder nach unten sieht. Wird der Versuch in meinem alten Apparate [1] in der engen Glasröhre gemacht, so sieht man es noch besser, da in Folge der verschiedenen Lichtbrechung die Röhre oberhalb und unterhalb dieser Stelle einen anderen scheinbaren inneren Durchmesser hat. Erst nachdem der Gasdruck um ein paar Atmosphären grösser geworden, ist nichts zu unterscheiden. Wir haben nichtsdestoweniger unten die Flüssigkeit, deren Dichte mit der Höhe der Säule von Schicht zu Schicht abnimmt, dann an einer Stelle der Röhre eine Schicht, wo die Flüssigkeit wahrscheinlich continuirlich in das Gas übergeht und schliesslich das Gas mit der von Schicht zu Schicht abnehmender Dichtigkeit. Die Abnahme der Dichtigkeit im Gas ist durch die Temperaturvertheilung in der Röhre r veranlasst.

Aus diesem Grunde ist eine exacte Ermittlung des kritischen Druckes von grosser Schwierigkeit und viel schwieriger als diejenige der kritischen Temperatur.

Das zu den definitiven Versuchen benutze Manometer wurde von Herrn Alvergniat in Paris nach dem Princip des bei meinen Untersuchungen über das Hydrat der Kohlensäure benutzten Manometers [2] geblasen und von mir mit grösster Sorgfalt calibrirt. Die Länge der in Millimeter getheilten Capillare

---

[1] v. Wroblewski und Olszewski. Wied. Ann. 20, p. 246. 1883.
[2] v. Wroblewski. Wied. Ann. 17, p. 111. 1882.

betrug 80·92 Ctm. Das Volumen des unteren, fünfmal olivenförmig aufgeblasenen Theiles der Röhre entsprach einer Länge von 848·7 Ctm. Hiermit functionirte das ganze Manometer wie ein 9·296 M. langes Rohr und gestattete, die Messungen von 13 Atmosphären aufwärts vorzunehmen. Als Mass des Druckes diente der auf 0° reducirte umgekehrte Werth des Volumens einer Luftmenge, indem das Volumen dieser Menge bei dem Druck einer Atmosphäre = 1 gesetzt wurde. Bei der Berechnung des Druckes im Apparat wurde die Höhe der Quecksilberkuppe in der Manometerröhre über dem Quecksilberniveau in dem mit dem Manometer communicirenden Gefäss, sowie die Capillardepression in der Manometerröhre berücksichtigt. Das Manometerrohr wurde vom Wasser umgeben, in welchem ein empfindliches Thermometer hing. Das Manometer gestattete also unter dem Drucke von 30 Atmosphären noch $^1/_{100}$ Atmosphäre direct abzulesen.

Dem Galvanometer wurde eine solche Empfindlichkeit gegeben, dass sein Ausschlag im kochenden Wasser von 99·65° C. +23·305 Ctm., im Äthylen bei —103·03° C. —17·723 Ctm. und im siedenden Stickstoff —27·944 Ctm. betrug. Die Temperatur des Äthylens wurde direct mit dem Wasserstoffthermometer ermittelt, diejenige des Stickstoffs den früheren Bestimmungen entsprechend gleich —193° C. gesetzt. Sollte sich vielleicht später ergeben, dass diese letzte Temperatur um einen Bruchtheil eines Grades unrichtig ist, so gebe ich hier an, dass diese Messung bei dem Barometerstand von 74·195 Ctm. geschah und damit wird man im Stande sein, alle hier mitzutheilenden Temperaturen zu corrigiren. Zur Berechnung der Temperatur diente die Gleichung

$$\theta = 4{\cdot}5749\,w - 0{\cdot}046357\,w^2 + 0{\cdot}0013272\,w^3$$

wo θ die Temperatur und w den Ausschlag des Galvanometers bedeuten. Man konnte also etwa einen Zehntel Grad direct ablesen. Die Messungen geschahen auf folgende Weise.

Dem thermoelektrischen Paar wurde eine solche Länge und Lage gegeben, dass die Löthstelle in der Glasröhre r nur etwa $^1/_2$ Ctm. vom Boden der Röhre entfernt war und nirgends die Wand berührte. Nachdem man durch Vorversuche eine Vorstellung von der kritischen Temperatur des zu untersuchenden

Gases sich verschafft hatte, wurde der Gang der Pumpen so lange regulirt, bis das Äthylen eine nicht stark davon verschiedene Temperatur hatte. Jetzt wurde das Gas unter etwas grösserem Druck als der kritische eingelassen, und nachdem es sich hinreichend abgekühlt hatte, durch eine kleine Expansion verflüssigt. War die Flüssigkeitssäule um ein Beträchtliches zu gross, so wurde mittelst des Hahnes v' ein Theil des Gases langsam herausgelassen und die Flüssigkeit dadurch so weit verdampft, dass die ganze Flüssigkeitssäule nicht mehr als 1 bis 1·5 Ctm. hoch war, mit anderen Worten, dass die Entfernung des Flüssigkeitsniveau von der eingetauchten Löthstelle nicht mehr als $^1/_2$—1 Ctm. betrug.

Wollte man den unteren Theil der Spannkraftcurve studiren, so wurde entweder der Gang der Pumpen beschleunigt, oder der kleine Hahn v' weniger fest zugemacht, damit das Gas aus dem Apparate sehr langsam entweichen konnte. Der Hahn v' wurde gewöhnlich so gestellt, dass das Quecksilber im Manometer per Minute um ein paar Millimeter herunterging, mit anderen Worten, dass der Druck höchstens um ein paar Zehntel Atmosphäre per Minute sich änderte. Wollte man den oberen Theil der Curve studiren, so wurde der Hahn v' fest zugemacht und der Pumpengang verlangsamt, ja sogar eine Pumpe ausgeschaltet. Genügte dies nicht, so wurde das Gas langsam aus der Flasche a zugelassen. Es versteht sich von selbst, dass nur denjenigen Bestimmungen Zutrauen geschenkt wurde, bei welchen das Äthylenniveau hoch über dem Niveau des verflüssigten Gases stand.

Der Verlauf des Versuches wurde gleichzeitig von vier Beobachtern verfolgt, während der Gehilfe die ausgerufenen Zahlen notirte. Während ich dicht am Apparate sitzend die Vorgänge in der Röhre r beobachte und den Commutator umlegte, las Herr Novak auf ein von mir durch die Glocke gegebenes Zeichen den Galvanometer und Herr Kosminski das Manometer ab, während Herr Aleksandrowicz den Druck regulirte.

Jede Ablesung am Galvanometer wurde mit zwei nächstfolgenden combinirt und daraus der Ausschlag berechnet. Um einen Begriff von dem Gange der Beobachtung zu geben, schreibe ich hier den Anfang des Protokolls eines Versuches aus. Dazu wähle ich

Versuche mit Stickstoff.

Stickstoff wurde aus der atmosphärischen Luft mit Hilfe der in Glühhitze erhaltenen Kupferspäne bereitet. Die ersten Versuche lieferten viel höhere Drucke als die in dieser Abhandlung mitgetheilten, bis mich eine Bemerkung Jolly's[1] belehrte, dass die Fehlerquelle in dem durch die Kupferspäne absorbirten Wasserstoffgase lag. Diese Fehlerquelle wurde beseitigt und das Gas wurde zuerst nur in die dritte (in der Figur nicht angegebene) und zweite Flasche des Condensationsapparates gepumpt, in welche man frisch getrocknetes, noch heisses Chlorcalcium vorher hineingelegt hatte. Nachdem das Gas die übrig gebliebene etwaige Feuchtigkeit dort zurückgelassen hatte, wurde es in die erste Flasche *a* geleitet, welche Natrium in Stücken enthielt. Dort konnte es die etwaigen Spuren von Sauerstoff abgeben.

Aus dem nachfolgenden Anfang des Protokolls eines Versuches kann man sich eine genaue Vorstellung von der ganzen Methode verschaffen.

Ablesung am Galvanometer in Ctm.	Der aus drei Ablesungen berechnete Ausschlag in Ctm.	Der mittlere Ausschlag in Ctm.	Entsprechende Temperatur in Graden Celsius	Ablesung am Manometer in Ctm.	Entsprechender Druck in Atmosphären	Der mittlere Druck in Atmosphären
59·54				52·10	30·84	
13·25	23·135			52·05	30·80	
59·50	23·133			52·00	30·76	
13·22	23·143	23·143	—147·2	51·95	30·71	30·704
59·51	23·15			51·90	30·65	
13·20	23·153			51·84	30·60	
59·50	23·155			51·78	30·53	
13·18	23·165			51·72	30·47	
59·52	23 165	23·161	—147·4	51·66	30·40	30·408
13·20	23·16			51·60	30·34	
59·52	23·16			51·54	30·30	
13·20	23·168			51·49	30·23	
59·55	23·17			51·42	30·17	
13·22	23.163	23·175	—147·5	51·35	30·09	30·102
59·54	23·178			51·30	30·03	
13·15	23·198			51·24	29·99	

u. s. w.

[1] v. Jolly Wied. Ann. 6, p. 529. 1879.

Von den nachfolgenden Zahlen bildet eine jede — mit Ausnahme der Zahlen, welche den kritischen Zustand charakterisiren — den Mittelwerth aus zehn nacheinander folgenden Ablesungen — wo nicht das Entgegengesetze bemerkt ist — bei sehr langsam herunterfallendem Drucke. Der horizontale Strich zwischen den Zahlen bedeutet, dass der Versuch an dieser Stelle entweder unterbrochen, oder dass eine neue Flüssigkeitsmenge zur Beobachtung genommen wurde, oder auch dass die neue Reihe von einem anderen Beobachtungstage herrührt.

Kritischer Zustand.

Hat man das Gas bei etwa —146 verflüssigt und dann durch den höheren Gasdruck die Flüssigkeit unsichtbar gemacht, so wird bei sehr langsamer Abnahme des Druckes der Meniscus sichtbar bei der Temperatur von —146·25 bis —146·45 und unter dem Druck von 32·29 bis 32·73 Atmosphären. Beim Hinzulassen des Gases wird der Meniscus undeutlich bei den Drucken von 33 bis 34 Atmosphären. Man erkennt aber das Vorhandensein der Flüssigkeit noch unter dem Drucke von 35 Atmosphären. Die Temperatur steigt dann bis —145·5.

Spannkraftscurve des gesättigten Dampfes.

Temperatur	Druck in Atmosphären
—146·35	32·08
— 146·45	32·40
146·55	32·28
146·5	32·14
146·7	31·98
— 146·81	31·25
147·0	30·905
147·45	30·59
147·65	30·305
147·72	30·025
— 146·85	31·47
147·3	30·556

Temperatur.	Druck in Atmosphären.
— 147·67	29·945
148·02	29·322
148·205	28·657
148·91	27·465
149·15	26·867
— 149·925	26·414
150·05	25·93
150·4	25·093
— 150·9	24·896
151·01	24·465
151·2	23·578
151·55	23·217
— 151·79	23·087
151·925	22·877
— 153·24	21·462
153·46	21·103
153·67	20·672
153·95	19·521
154·15	19·027
154·35	18·693
— 154·85	18·573
155·04	18·193
— 157·675	15·46
158·125	15·26
158·85	14·93
159·61	14·48
160·22	14·09
— 157·54	15·395
158·57	15·00
159·51	14·605
160·06	14·07

(Zu den letzten zwei Gruppen:) Beobachtungen beim aufsteigenden Druck.

Die Zahlen für Spannkräfte, welch man beim aufsteigendem Drucke erhält, das heisst wenn die Flüssigkeit wärmer wird, sind ein wenig grösser, wie man es aus der nachfolgenden Reihe sieht:

Temperatur.	Druck in Atmosphären.
— 147·5	30·845
147·45	30·945
147·35	31·04
147·2	31·145

Bei einem Versuche konnte die Auflösung der Flüssigkeit in Gas sehr scharf beobachtet werden. Die Flüssigkeit wurde unweit unterhalb von — 146 erhalten und dann durch Verlangsamung des Ganges der Pumpen und Hinzulassung des Gases immer wärmer gemacht. Nachdem der Galvanometer — 145·2 und das Manometer 33·7 Atmosphären zeigten und die Flüssigkeit nur durch die Lichtbrechung erkannt werden konnte, wurde der Hahn v' so gelassen, dass der Druck ganz langsam abnahm, während die Temperatur der Flüssigkeit in Folge der erwärmenden Einwirkung des Äthylens noch immer stieg. Nun wurde beobachtet:

Temperatur.	Druck in Atmosphären.
— 145·2° C.	33·67
145·15	33·62
144·9	33·55
	33·47

Von der Flüssigkeit sah man dann nichts. Einen Augenblick nachher ging durch den Theil der Röhre, welcher die Flüssigkeit enthielt ein Schimmer, der Meniscus wurde deutlich, das Niveau der Flüssigkeit sank tief herunter, indem der grösste Theil in eine dicke Dampfwolke verwandelt wurde. Das Manometer zeigte 33·33 Atmosphären. Die ganze Umwandlung vollzog sich also ohne Druckänderung. Sofort begonnene Bestimmungen zeigten, dass die Temperatur des übrig gebliebenen Restes der Flüssigkeit sank und man beobachtete weiter:

Temperatur.	Druck in Atmosphären.
— 145·2° C.	33·3
145·1	33·28

Temperatur.	Druck in Atmosphären.
145·2	33·27
145·25	33·25
145·3	33·24
145·55	33·21
145·85	33·34

bis zuletzt gleich nach der letzten Ablesung alle Flüssigkeit verdampft war.

Die kleinen Abweichungen zwischen den einzelnen Versuchen werden wohl ihren Grund — abgesehen von der eventuellen ungleichen Verunreinigung des Gases — in dem Umstande finden, dass man nicht immer mit einer gleich grossen Menge der Flüssigkeit zu thun hat und dass demzufolge die Druckänderung und die Änderung der Temperatur nicht immer mit der gleichen Geschwindigkeit vor sich gehen. Die definitive Feststellung der Spannkraftscurve muss desshalb einer künftigen Untersuchung vorbehalten werden.

Versuche mit Kohlenoxyd.

Das Kohlenoxyd wurde durch Erhitzen der Ameisensäure mit der concentrirten Schwefelsäure erhalten. Dieses Gas verflüssigt sich leichter als der Stickstoff.

Der kritische Zustand.

Bei sehr langsamer Abnahme des Druckes wurde der Meniscus sichtbar bei — 141·1 und unter dem Drucke von 34·6 bis 35·2 Atmosphären. Beim Hinzulassen des Gases konnte die Flüssigkeit durch Lichtbrechung erkannt werden und verschwand zuletzt unter dem Drucke von 39 Atmosphären, wobei der Galvanometer — 140·2 zeigte.

Spannkraftscurve des gesättigten Dampfes.

Temperatur.	Druck in Atmosphären.
— 141·26	34·42
141·53	33·67
142·1	32·97
142·62	32·00
143·2	31·31
143·55	30·63

Temperatur.	Druck in Atmosphären.
— 143·87	29·99
144·47	29·27
145·17	28·09
145·55	27·42
— 146·08	26·55
146·53	25·12
147·50	24·1
147·73	23·58
148·25	22·97
148·63	22·38
149·1	21·92
149·25	21·6
149·63	20·84
150·03	20·80
150·38	20·48
150·85	19·98
151 15	19·74
151·29	19·39
151·6	18·91
151·95	18·6
— 154·73	16·21
154·84	16·12
155·10	15·87
155·35	15·70
155·80	15·54
156·31	15·19
156·58	14·83
156·78	14·65
157·43	14·38
157·96	13·95
158·23	13·47
159·15	13·14
159·7	12·80

Das Kohlenoxyd siedet unter dem atmosphärischen Druck bei — 190° C.

Versuche mit Sauerstoff.

Die exacte Ermittelung der Spannkraftscurve des gesättigten Dampfes beim Sauerstoff ist mit viel grösseren Schwierigkeiten als diejenige des Stickstoffes verbunden, da man den reinen Sauerstoff viel schwieriger als den reinen Stickstoff erhält. Denn der Sauerstoff wird durch die Spuren der Luft, welche im Wasser des Gasometers bleiben und durch eventuelle undichte Verschlüsse viel mehr als der Stickstoff verunreinigt. Durch diese Verunreinigung wird die Spannkraft des Dampfers erhöht. Aus diesem Grunde ist auch der Siedepunkt des Sauerstoffes unter dem atmosphärischen Drucke viel grösseren Schwankungen als derjenige des Stickstoffes unterworfen und eignet sich viel weniger zur Vornahme der Calibrirung eines Thermoelementes als derjenige des Stickstoffs. Verflüssigt man den durch die Luft auf ungleiche Weise verunreinigten Sauerstoff, so erhält man eine ganze Reihe von Curven, die um so mehr sich derjenigen der Luft nähern, je unreiner das Gas ist.

Die nachstehenden Zahlen beziehen sich auf den Theil der Curve zwischen — 123·7 und — 145·89° C. Den übrigen Theil werde ich demnächst in einem Nachtrag zu dieser Abhandlung veröffentlichen.

Der kritische Druck beim Sauerstoff liegt, wie ich bereits früher angegeben habe, bei 50 Atmosphären, die kritische Temperatur in der Nähe von — 118.[1]

Spannkraftscurve des gesättigten Dampfes.

Temperatur.	Druck in Atmosphären.
— 123·7	43·5
124·3	42·4
124·85	41·47
125·2	41·15
125·4	40·75

[1] v. Wroblewski Compt. rend. 97, p. 309—310. 1883. Ich habe dort die kritische Temperatur als erste Näherung zu — 113° C. angegeben. Der Fehler der Bestimmung lag in dem bereits in Wied. Ann. 20, p. 255, 1883, angegebenen Grunde, und zwar darin, dass das Wasserstoffthermometer ausserhalb des Verflüssigungsapparates im Äthylen sich befand. Mit demselben Fehler sind die dort mitgetheilten Verflüssigungsdrucke behaftet.

Temperatur.	Druck in Atmosphären.
— 125·55	40·34
125·9	39·91
126·3	39·41
126·8	39·09
127·1	38·68
127·5	38·25
127·85	37·94
128·0	37·53
128·6	37·03
— 129·0	36·61
129·2	36·22
129·3	35·91
129·5	35·55
129·8	35·28
130·1	34·86
130·05	34·65
130·8	34·32
131·1	34·07
131·45	33·75
131·7	33·49
131·8	33·19
132·0	32·94
132·3	32·65
132·6	32·4
— 133·2	31·675
134·1	30·51
135·1	29·46
135·85	28·395
136·8	27·35
137·65	26·45
138·15	25·65
138·7	25·04
140·46	23·28
140·69	22·09
— 141·17	21·21

Temperatur.	Druck in Atmosphären.
141·58	20·63
142·48	19·97
142·97	19·39
143·27	19·10
143·85	18·61
144·17	18·22
144·4	17·98
144·63	17·74
144·97	17·38
145·2	17·20
145·3	17·02
145·52	16·83
145·72	16·62
145·89	16·37

Der Sauerstoff siedet unter dem atmosphärischen Druck beim Barometerstand = 74 Cm.) bei — 181·5° C.

In Bezug auf die Siedetemperatur der permanenten Gase unter dem atmosphärischen Druck ist dieselbe Bemerkung zu machen, welche ich in Bezug auf das Äthylen bereits gemacht habe.[1] Hat man nämlich das verflüssigte permanente Gas unter den atmosphärischen Druck gebracht, so ist die Siedetemperatur im erste Augenblicke tiefer als im weiteren Verlaufe des Versuches.

Die hier angegebenen Siedetemperaturen beziehen sich immer auf das erste Stadium des Versuches.

Das Verhalten der atmosphärischen Luft.

Bei der oberflächlichen Betrachtung verhält sich die atmosphärische Luft wie ein einfaches Gas. Ihr gesättigter Dampf scheint seine eigene Spannkraftscurve zu haben, die der Zusammensetzung der Luft entsprechend viel näher an die Curve des Stickstoffs als an diejenige des Sauerstoffs kommt und sich nur wenig von derjenigen des Kohlenoxyds unterscheidet. Die nähere Betrachtung zeigt aber, dass hier viel complicirtere Erscheinungen auftreten, deren Beschreibung ich mir für eine besondere Publication vorbehalte.

---

[1] v. Wroblewski und Olszewski. Wied. Ann. 20, p. 251. 1883.

Unter dem atmosphärischen Druck siedet die Luft nicht so ruhig wie Sauerstoff und Stickstoff, und die rasche Änderung der Siedetemperatur deutet darauf hin, dass die Flüssigkeit immer stickstoffärmer wird.

Diess sieht man am besten aus folgenden zwei Versuchen.

Barometerstand = 74·11 Cm.

Ablesung am Galvanometer in Cm.	Der aus drei Ablesungen berechnete Ausschlag in Cm.	Entsprechende Temperatur.
11·70		
67·42	27·79	— 191·4
11·98	27·69	190·4
67·30	27·68	190·3
12·08	27·61	189·6
67·30	27·59	189·4
12·18	27·54	188·9
67·22	27·52	188·7
12·18	27·52	188·7
67·22	27·51	188·6
12·22	27·49	188·4
67·18	27·47	188·2
12·25	27·45	188·0
67·10	27·40	187·45
12·35	27·37	187·1
67·08		

Zweiter Versuch.

Ablesung am Galvanometer in Cm.	Der aus drei Ablesungen berechnete Ausschlag in Cm.	Entsprechende Temperatur.
11·60		
67·20	27·73	— 190·8
11·90	27·62	189·7
67·10	27·57	189·2
12·00	27·54	188·9
67·06	27·50	188·5
12·10	27·47	188·15
67·04	27·47	188·15
12·10	27·47	188·15
67·04	27·47	188·15
12·10	27·46	188·05
67·00		

Ist die Luft nicht kohlensäurefrei oder haben sich beim vorhergehenden Verdampfen der Luft die Kohlensäurekrystalle auf dem Boden der Verflüssigungsröhre gebildet, so schäumt die flüssige Luft unter dem atmosphärischen Druck ganz gewaltig und wird in Folge der in der ganzen Flüssigkeit stattfindenden Schaumbildung vollständig undurchsichtig.

§. 8.

Die Erscheinungen im Vacuum. Erstarrbarkeit der Gase. Die Grenze für die Brauchbarkeit des Wasserstoffthermometers.

Lässt man die permanenten Gase unter der Luftpumpe verdampfen, so sinkt ihre Siedetemperatur — wie ich es bereits früher gezeigt habe[1] — unter —200° C. Zu diesem Zwecke wird zuerst das Luftmanometer o abgesperrt und dann der kleine Hahn v' mit dem Dreiweghahn w' durch ein breites Bleirohr verbunden. Durch die passende Stellung des Hahnes w' wird die zweite Bianchi'sche Pumpe von dem Apparate mit dem Äthylen getrennt.

Während auf diese Weise die erste Pumpe immer das Äthylen verdampft, kann die zweite zum Verdampfen des permanenten Gases benutzt werden. Man hat dazu nur den Hahn v' vorsichtig aufzumachen. Nach einigen Pumpenumdrehungen sinkt die Spannkraft des permanenten Gases auf ein paar Centimeter Quecksilberdruck. Zur Messung dieses Druckes dient das zweite kleine Manometer x', welches ganz nahe am Apparate angebracht ist.

Folgende Tabelle enthält

Versuche mit Sauerstoff.

Spannkraft in Cm.	Temperatur.
74·0	— 181·5
16·0	190
14·0	190·05
10·0	190·5
9·0	190·8

[1] v. Wroblewski, Compt. rend. 98, pag. 985. 1884.

Spannkraft in Cm.	Temperatur.
8·6	191·35
8·4	191·6
8·2	191.88
8·0	191·98
7·8	192·13
7·7	192·3
7·6	192·31
7·4	192·53
7·1	192·71
6·8	193·1
6·4	193·58
6·2	194·2
6·0	194·4
5·9	195·13
5·8	195·3
5·6	195·44
5·4	195·5
5·2	196·0
5·0	196·2
4·7	196·3
4·4	196·6
4·2	197·5
4·0	197·7
3·8	198·0
3·6	198·3
3·2	198·7
3·0	198·7
2·8	199·25
2·6	199·4
2·2	199·95
2·0	200·4

Das Gas bis zu diesen Verdünnungen behält den flüssigen Zustand und bleibt, sofern es durch Kohlensäure nicht verunreinigt ist — durchsichtig. Das lebhafte Sieden und Blasenbilden hört bei sehr niedrigen Drucken ganz auf und die Flüssigkeit verbleibt ganz ruhig. Es unterliegt keinem Zweifel,

dass bei weiterer Evacuirung die Temperatur des Sauerstoffes noch um ein paar Grad sinken wird.

Diese Versuche schliessen nicht die Möglichkeit der von Pictet behaupteten Erstarrbarbeit des Sauerstoffes aus.[1]

Folgende Tabelle enthält die Resultate der

Versuche mit Stickstoff.

Spannkraft in Cm.	Temperatur.
74·0	— 193° C.
12·0	201
10·0	201·25
8·0	101·7
7·0	202·5
6·0	204
4·2	206

Bei dem Drucke von 7 bis 6 Cm. und bei der Temperatur von etwa — 203° C. erfolgt die Erstarrung des Stickstoffes. Die Erstarrung geht vor sich nicht immer auf ein und dieselbe Weise. Manchmal bilden sich zuerst auf der Oberfläche der Flüssigkeit die Krystalle, welche gleich nach dem Boden der Röhre herunter sinken. Ein anderes Mal bildet sich auf der Oberfläche auf einmal eine feste Kruste, während der Stickstoff unterhalb dieser Kruste noch flüssig bleibt. Beim weiteren Evacuiren wird die Kruste durch den Dampfdruck von unten zerrissen und die übrig gebliebene Flüssigkeit zerspritzt.[2]

Noch leichter lässt sich das Kohlenoxyd durch Evacuiren zum Erstarren bringen. Die nachstehende Tabelle gibt die Übersicht der Erscheinungen.

---

[1] Pictet, Ann. de Chim. ch. et phys. (5) 13, p. 214, 1878.

Die Stickstoffkrystalle habe ich früher bei einer anderen Gelegenheit beobachtet. Der Stickstoff wurde in einer sehr dünnwändigen engen Glasröhre dem Drucke von 215 Atmosphären ausgesetzt und durch die Sauerstoffexpansion abgekühlt. In dem Augenblicke, wo die Verflüssigung vor sich ging, wurde er plötzlich vom Drucke befreit. Ein Theil Stickstoff wurde dabei fest. Die herabfallenden Krystalle konnte ich nicht für Wasserdampfkrystalle halten, da die charakteristische Form des sechsseitigen Sternes fehlte. Bei der Wiederholung des Versuches ging der Apparat durch Explosion in Trümmer. Ich habe diese Versuche der hohen Gefährlichkeit wegen nicht weiter fortgesetzt, um so mehr, als durch andere Versuche die Erstarrbarkeit des Stickstoffs ausser Zweifel gestellt wurde.

Versuche mit Kohlenoxyd.

Spannkraft in Cm.	Temperatur.
73·5	— 190
16·0	197·5
14·0	198·4
12·0	198·5
11·2	198·75
10·0	198·83
6·0	201·5
4·0	201·6

Vor dem Erstarren wird das Kohlenoxyd zähe, dickflüssig und trüb. Bei dem Druck von 10 bis 9 Cm. und bei der Temperatur von etwa —199° C. erfolgt die Erstarrung dadurch, dass zuerst eine feste Kruste auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich bildet. Dann wird die Kruste zerrissen, die ganze Flüssigkeit zerspritzt und in einen Haufen von Krystallen verwandelt. Trennt man jetzt den Apparat von der Pumpe und lässt man das gasförmige Kohlenoxyd ein, so schmelzen die Krystalle.

Es ist in höchstem Grade interessant, dass das Wasserstoffthermometer, dessen Angaben mit denjenigen des gewählten thermo-elektrischen Elementes bis —193° C. übereinstimmen, hier bereits abzuweichen beginnt. Misst man die Erstarrungstemperaturen des Stickstoffs und Kohlenoxyds mit dem Wasserstoffthermometer, so erhält man viel niedrigere Werthe. Dieser Umstand deutet darauf hin, dass man sich hier der Verflüssigungstemperatur des Wasserstoffes nähert. Das die Thermometerkugel ausfüllende Gas zieht sich stärker zusammen, als es die auf dem Mariotte-Gay Lussac'schen Gesetze basirte Thermometergleichung voraussetzt.

Der directe Versuch bestätigt diese Folgerung.

Die auf die Überführung des Wasserstoffes in den flüssigen Zustand bezüglichen Versuche durch Anwendung des Sauerstoffes und Stickstoffes als Kältemittel, wie auch die zur Ermittelung der Siedetemperatur des flüssigen Wasserstoffes angestellten Versuche, werde ich in einer besonderen Abhandlung publiciren und die dazu construirten Apparate beschreiben.

§. 9.

Schlussbemerkungen. Die Methoden der Zukunft.

Ich erlaube mir noch ein paar Bemerkungen.

Die in dieser Abhandlung beschriebenen Methoden sollen den Ausgangspunkt für eine Reihe von Untersuchungen auf dem ganzen Gebiete der Physik und Chemie bilden. Die Erscheinungen, mit welchen sich diese beiden Zweige der Naturwissenschaften beschäftigen, sind bis jetzt nur bei gewöhnlichen oder in einzelnen Fällen bei sehr hohen Temperaturen studirt worden. Es eröffnet sich jetzt für die Forschung die Möglichkeit, die meisten dieser Erscheinungen bei niedrigen Temperaturen zu studiren. Und während die Temperaturscala nach oben uns vorläufig keine Einschränkung bietet, eröffnet sich hier nach unten die Möglichkeit, die Erscheinungen bis zu einem Stadium studiren zu können, welches durch die Natur der Stoffe, aus welchen unsere Erdkugel besteht, eine Grenze für unsere Wissenschaft bildet. In dieser Richtung kann also unser Wissen bis zu einem abgeschlossenen Ganzen gebracht werden. Denn über das Temperaturminimum, welches mit Hilfe des siedenden Wasserstoffes erreicht werden kann, werden wir nie herunter kommen können.

Die in dieser Abhandlung beschriebenen Methoden sind aus der Nothwendigkeit entsprungen, das ganze Gebiet zuerst mit möglichst geringen Mitteln abzusuchen, um erst nach der Feststellung des Sachverhaltes die Versuche in grösserem Massstab durchführen zu können. Diese Methoden reichen, wie gesagt, vollständig aus, um eine Menge von Erscheinungen zu untersuchen. Sie sind aber nicht die Methoden der Zukunft. Sie sind noch viel zu complicirt und an eine Reihe von einschränkenden Bedingungen gebunden. Der in dieser Abhandlung beschriebene Apparat gestattet unter der Luftpumpe ein paar Cubikcentimeter Sauerstoff eine Viertelstunde lang oder Stickstoff minutenlang zu haben. Durch passende Wahl von Glasröhren wird man diese Menge vielleicht um noch ein paar Cubikcentimeter vergrössern können. Aber weiter kommt man sicher in dieser Hinsicht nicht.

Im ersten Augenblick scheint es, dass man einen Schritt vorwärts würde machen können, wenn man das Äthylen durch

Sumpfgas ersetzen könnte.[1] Die Siedetemperatur des Sumpfgases unter dem atmosphärischen Druck beträgt nach meinen Messungen —155 bis —160° C. Könnte man dieses Gas in so grossen Mengen, wie das Äthylen flüssig erhalten, so würde man bedeutend weitere Röhren für Sauerstoff oder Stickstoff nehmen können, ohne die Gefahr des Zerspringens der Röhre zu befürchten. Leider ist die Darstellung des Sumpfgases aus Zinkmethyl viel zu theuer und die Darstellung aus essigsaurem Natron und Natronkalk liefert für Verflüssigungszwecke viel zu unreines Gas. So lange neue und billigere Methoden, das vollständig reine Sumpfgas zu liefern, nicht gefunden worden sind, kann keine Rede von Versuchen in grösserem Massstab mit diesem Gase sein. Dazu darf nicht vergessen werden, dass zur Verflüssigung des Sumpfgases das flüssige Äthylen oder wenigstens die im Vacuum verdampfende Kohlensäure nöthig sind. Das Verfahren wird desshalb nicht einfacher, sondern noch complicirter.[2]

Der wesentliche Schritt vorwärts, welcher in Hinsicht der Erweiterung der Methode zu thun wäre, ist, sie so weit abzuändern, dass man im Stande wäre, den Sauerstoff so zu giessen, wie man heutzutage das Äthylen giesst. Dass der Sauerstoff gegossen werden kann, dafür sprechen sowohl die Versuche von Pictet, wie die meinigen, die ich in dieser Richtung bis jetzt allerdings nur in allerkleinstem Massstab durchführen konnte und die ich bei einer anderen Gelegenheit beschreiben werde.

---

[1] Aus der bereits citirten Abhandlung Dewar's ersehe ich, dass er den Vorschlag, Sumpfgas als Kältemittel zu benutzen, noch im Herbst 1883 auf der Versammlung von British Association gemacht hat. Ob er seither zu irgend einem praktischen Resultate gelangt, ist mir nicht bekannt.

[2] Daher muss ich die Anpreisungen dieses Mittels durch Cailletet (Compt. rend. 98, pag. 1565, 1884) für stark übertrieben halten, worauf ich in der demnächst zu publicirenden Abhandlung über die Eigenschaften des flüssigen Sumpfgases zurückkommen werde. Die von Herrn Cailletet hieran angeknüpften persönlichen Angriffe (Compt. rend. 99, pag. 213, 1884) will ich jetzt nicht beantworten. Ebenso wenig will ich an diesem Orte auf die jedes Mass der wissenschaftlichen Polemik überschreitenden Ausfälle des Herrn Jamin (Revue de deux Mondes vom 1. September 1884) eingehen, welchen die Lösung dieser Probleme durch die nichtfranzösischen Gelehrten zu verdriessen scheint. Übrigens wird sich mir demnächst die Gelegenheit darbieten, in einer besonderen Publication auf diesen Gegenstand ausführlich zurückzukommen.

Fig. 1.

Fig. 2.

1/5 natürl. Grösse

Die Sache wird aber meiner Überzeugung nach nur dann mit Erfolg durchzuführen sein, wenn man zu den Pictet'schen Methoden zurückkommen wird, das heisst, wenn man continuirlich wirkende Apparate benutzen und durch den Kreislauf von mehreren verflüssigten Gasen eine Cascade von den Temperaturen herstellen wird, von denen die letzte Stufe der Strom des flüssigen Sauerstoffs bildet.

Zum Schluss sei es mir gestattet, noch ein Wort des Dankes denen auszusprechen, die die Ausführung dieser Untersuchung ermöglicht haben. Diese Untersuchung ist nicht auf einmal entstanden, sondern stellt das Resultat zweijähriger ununterbrochener Arbeit dar. Es würde zu weit führen anzugeben, wie die Methoden allmälig zur Ausarbeitung kamen, wie die Apparate wiederholentlich verworfen und umgebaut werden mussten, bis die passendsten Bedingungen für den Versuch herausgesucht waren. Der Gegenstand war so neu, dass auch Kleinigkeiten, von welchen ja der Erfolg des Versuches so oft abhängt, erst durch Versuche selbst ermittelt werden mussten. Schliesslich erwies sich das Experiment erst dann wahrhaft erfolgreich, als an die Stelle der menschlichen Hand die kostspieligen Maschinen traten. Diess Alles forderte Mittel, welche bei weitem die Mittel eines kleinen, erst im Entstehen begriffenen Instituts übersteigen. Es sei mir desshalb gestattet, für die wohlwollende Unterstützung, welche meinem Institute von Seite des k. k. österreichischen Ministeriums für Cultus und Unterricht zu Theil wurde, Seiner Excellenz dem Herrn Minister Freiherr Conrad v. Eybesfeld und dem Herrn Referenten Ministerialrath Benno Ritter v. David meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.
